



(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 92400663.8

(51) Int. Cl.⁵ : C03C 17/36, G02B 1/10

(22) Date de dépôt : 13.03.92

(30) Priorité : 23.03.91 DE 4109708

**(43) Date de publication de la demande :
30.09.92 Bulletin 92/40**

**(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE**

**(71) Demandeur : SAINT GOBAIN VITRAGE
INTERNATIONAL
"Les Miroirs" 18, avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie (FR)**

(84) BE CH DK ES FR GB IT LI LU NL SE AT

**(71) Demandeur : VEGLA VEREINIGTE
GLASWERKE
Viktoriaallee 3-5
W-5100 Aachen (DE)**

(84) DE

**(72) Inventeur : Baum, Hans, Dr.
Am Leuschhof 5
W-5000 Köln 90 (DE)**

**(74) Mandataire : Breton, Jean-Claude et al
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien
Lefranc
F-93303 Aubervilliers (FR)**

(54) Vitrage à couches avec une forte réflexion des rayonnements thermiques.

(57) Une plaque de verre est équipée de couches multiples comprenant au moins une séquence de cinq couches incluant une couche d'argent placée entre deux autres métaux avec une sous-couche et une sur-couche faites l'une et l'autre d'oxydes métalliques ou semi-conducteurs. Le vitrage a une forte réflexion du rayonnement thermique.

Le métal de la sous-couche est à base d'étain. C'est un métal bon marché, facile à déposer. Le verre ainsi revêtu à un très bon comportement à la corrosion et peut subir un traitement thermique de bombage et/ou de trempe.

Le domaine de l'invention est celui des vitrages à couches sous vide et plus particulièrement ceux à base d'argent obtenus par la technique de pulvérisation cathodique.

L'invention concerne un vitrage, en particulier une plaque de verre flottée, équipé de couches multiples qui peut avoir des transmissions différentes dans le domaine visible mais qui a toujours une forte réflexion des rayonnements thermiques et dont les couches minces sont constituées d'au moins une séquence faite d'au moins cinq couches minces successives, à savoir une première couche à base d'oxyde métallique ou semi-conducteur, une couche métallique déposée sur la première couche, une couche d'argent, une couche métallique sur la couche d'argent et une couche supérieure comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur déposé sur cette couche métallique.

L'expression : vitrage ayant des transmissions différentes dans le domaine visible signifie des vitrages avec des transmissions lumineuses comprises entre 10 et 80 %.

Des plaques de verre sur lesquelles sont déposées les couches minces du type précédent sont en général produites sur des installations de pulvérisation cathodique continues. La technique de pulvérisation cathodique à confinement magnétique du plasma est aujourd'hui le procédé le plus économique. Si l'on veut déposer des couches oxydées, on utilise en général la pulvérisation cathodique réactive en se servant de cibles métalliques. Cela signifie qu'une faible quantité d'oxygène est ajoutée au gaz résiduel de l'enceinte constitué essentiellement d'argon et que cet oxygène transforme les atomes du métal extraits de la cible en oxyde.

Des vitrages du type général évoqué plus haut sont décrits par exemple dans la demande de brevet européen EP 0 229 921 A. Dans ce cas la première couche incorpore un oxyde du groupe comprenant les oxydes d'étain, de silicium, d'aluminium, de tantale et de zirconium ou bien leurs mélanges ; la couche métallique déposée sur la première couche comprend un métal du groupe comprenant le tantale, le tungstène, le nickel et le fer ou leurs alliages comprenant au moins 50 % en poids de l'un de ces métaux. La quatrième couche déposée sur l'argent comprend un métal du groupe des métaux constituant la deuxième couche et la couche superficielle comprend un oxyde du groupe formant la première couche.

La demande EP 0 224 704 A décrit également une plaque de verre revêtue de couches du type précédent dans lequel une couche de nickel est déposée au-dessus et au-dessous de la couche d'argent. Il est également possible de remplacer le nickel du dépôt métallique par les métaux titane, vanadium, chrome, manganèse, fer et cobalt ou les alliages de ses métaux.

EP 0 233 003 A décrit également des vitrages du

type précédent équipés d'une couche quintuple dans laquelle des couches métalliques de protection comprenant l'aluminium, le titane, le zinc, le tantale ou le zirconium sont déposées au-dessus et au-dessous de la couche d'argent.

Des plaques de verre du type mentionné plus haut et possédant des couches quintuples sont également décrites dans les brevets européens EP 0 303 109 A, EP 0 308 578 A et EP 0 035 906 b1. Tandis que dans le premier cas les deux couches métalliques sur et sous la couche d'argent comprennent chacune un alliage fait de 80 % en poids de nickel, et de 20 % de chrome, dans le second cas elles comprennent un métal du groupe comportant le tantale, le tungstène, le nickel et le fer ou leurs alliages faits d'au moins 50 % en poids de l'un de ses métaux. Dans la dernière de ces publications, les deux couches placées en-dessus et en-dessous de la couche d'argent comprennent chacune du titane, du zirconium, de l'indium, du silicium, du carbone, du cobalt ou du nickel.

Dans la plupart des cas décrits la couche métallique en-dessous de la couche d'argent et celle située au-dessus ont pour mission de protéger le dépôt d'argent pendant le traitement thermique de la plaque de verre en particulier lors du chauffage à des températures de 600 à 680°C dans le but de procéder au bombage ou à la trempe de la plaque tout en évitant la diffusion d'oxygène dans la couche d'argent. Cependant, dans la demande EP 0 035 906 on propose de déposer une couche de titane, zirconium, silicium, indium, carbone, cobalt ou nickel au-dessus et en-dessous dans le but d'améliorer la stabilité de l'argent vis à vis de l'environnement. Cependant la plupart de ces éléments sont difficiles à déposer dans une installation de pulvérisation cathodique moderne à hautes performances.

De plus, la demande de brevet DE 36 28 057 A décrit le moyen de protéger une couche de métal noble intégrée dans une couche multiple ou le métal noble réfléchit le rayonnement thermique, il s'agit d'une couche métallique, entre autres d'étain, déposée sur le métal noble pour le protéger quand un oxyde métallique doit être déposé au-dessus par pulvérisation cathodique.

L'invention a pour objet un vitrage équipé de couches multiples avec une forte réflexion pour le rayonnement thermique et dont l'ensemble de couches est constitué d'au moins une séquence d'au moins cinq couches successives, à savoir : une première couche comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur, une couche métallique déposée sur la première couche, une couche d'argent, une couche métallique déposée sur la couche d'argent et une couche supérieure comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur. Il faut que le vitrage selon l'invention n'ait pas de comportement à la corrosion moins bon que les vitrages antérieurs et qu'il résiste à un traitement thermique de bombage et/ou de trempe sans que la

couche d'argent soit dégradée et il faut par ailleurs que la couche métallique protectrice sous la couche d'argent comprenne un métal bon marché et qui puisse être déposé sans difficulté dans les installations traditionnelles sous vide en particulier celles utilisant la pulvérisation cathodique à champ magnétique.

L'invention réside dans le fait que la couche métallique placée entre la première couche d'oxyde et la couche d'argent comporte de l'étain. Dans une variante, la couche métallique déposée sur l'argent comporte également de l'étain ou du nickel-chrome. L'étain ne comporte pas d'oxygène lié ou libre.

L'invention concerne également les multicouches du type précédent où la première couche et la couche supérieure comprennent un oxyde du groupe comprenant l'oxyde d'étain, le dioxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de tantale et l'oxyde de zirconium ou leurs mélanges.

En comparaison avec les métaux connus dans le but de constituer une protection en sous-couche, l'étain est un métal relativement bon marché qui peut être déposé sans difficulté sur des substrats vitreux dans une installation de pulvérisation cathodique à hautes performances.

La nouvelle couche d'étain sous la couche d'argent peut avoir une épaisseur très faible comprise entre 0,5 et 2 nm tandis que la couche métallique protectrice au-dessus de la couche d'argent doit avoir, elle, une épaisseur nettement plus importante si l'on veut éviter la destruction de l'argent par l'oxygène à haute température. On a trouvé que l'effet désiré, à savoir à la fois un bon comportement contre la corrosion à long terme et la tenue de l'argent à haute température est obtenu complètement même dans le cas où la couche d'étain sous l'argent n'a qu'une épaisseur inférieure à 1 nm.

L'utilisation d'étain comme couche protectrice métallique sous l'argent est particulièrement utile et efficace dans le cas où la première couche déposée sur le verre comprend de l'oxyde d'étain. Dans ce cas, des cibles métalliques identiques en étain sont utilisées dans chacune des deux chambres de pulvérisation placées l'une après l'autre dans une installation industrielle continue et il suffit d'utiliser des conditions de dépôt différentes dans les deux cas, c'est-à-dire de faire une pulvérisation réactive dans la première chambre et une pulvérisation sans oxygène dans la seconde.

La couche protectrice métallique sous la couche d'argent a comme on a vu une importance essentielle dans la tenue chimique à long terme du dépôt. On a prouvé en pratique que la présence de cette couche métallique protectrice inférieure est d'autant plus importante que les plaques de verre traversant l'installation de dépôt le font à une vitesse plus grande.

On a développé un test pour l'évaluation de la résistance chimique du dépôt. Ce test consiste en une exposition de courte durée à l'acide chlorhydrique. Il

donne des résultats représentatifs de la résistance du dépôt et permet de tirer des conclusions claires même en ce qui concerne la corrosion de longue durée et la stabilité thermique des dépôts multiples. Dans ce test un échantillon revêtu des couches est plongé dans une solution d'acide chlorhydrique centinormale (1/100 N HCl) à une température de 38,5°C pour 8 minutes. On mesure la réflexion infrarouge des couches à une longueur d'onde de 8 microns avant et après immersion. La différence observée dans la réflexion infrarouge constitue une mesure de la dégradation de l'argent. On pourra conclure que les dépôts sont très résistants et capables de survivre à une corrosion de très longue durée si la différence des réflexions avant et après immersion est inférieure à 5 %. Des réalisations de plaques de verre revêtues selon l'invention sont illustrées par les exemples qui suivent :

Exemple 1

Dans le but de produire un vitrage de protection thermique, une plaque de verre flottée de 4 mm d'épaisseur est équipée avec la structure de couche suivante obtenue dans une installation de pulvérisation cathodique continue avec cinq positions de cathodes successives :

première couche : 40 nm SnO_2

couche protectrice inférieure : 0,7 nm Sn

couche d'argent : 9 nm Ag

couche protectrice supérieure : 3 nm NiCr

80/20

couche supérieure : 40 nm SnO_2

La plaque de verre flottée revêtue de cette manière a une transmission de 84,5 % à une longueur d'onde de 550 nm et une réflexion infra-rouge du côté couche de 89,0 % à 8 μm . Après le test consistant en une courte immersion dans l'acide chlorhydrique, la réflexion infra-rouge à 8 μm est encore de 88,0 %. La différence de 1 % entre les valeurs de réflexion prouve la forte résistance chimique et donc la bonne tenue à la corrosion prévisible sur la longue durée.

A titre de comparaison on a équipé une plaque de verre flottée de 4 mm avec une couche quadruple c'est-à-dire avec la même combinaison de couches que précédemment à l'exclusion de la couche protectrice métallique inférieure. La transmission d'un tel échantillon à la longueur d'onde de 550 nm est de 85 % et la réflexion infra-rouge à 8 μm est également de 89 %. Après le traitement à l'acide chlorhydrique la réflexion infra-rouge est descendue à 40 % ce qui correspond à une variation de 49 %. Ce test montre que la couche d'argent est fortement attaquée.

Comparé avec une structure à cinq couches dans laquelle la couche protectrice métallique inférieure comporte un dépôt de NiCr de 0,8 nm d'épaisseur faite de 80 % de nickel et 20 % de chrome, il apparaît que le comportement à la corrosion de la plaque de verre revêtue conformément à l'invention est au

moins aussi bon.

Exemple 2

Dans le but de produire une plaque de verre de protection thermique trempable on a déposé sur une plaque de verre float de 6 mm la structure de couche suivante :

première couche : 40 nm SnO_2
couche protectrice inférieure : 0,7 nm Sn
couche d'argent : 9 nm Ag
couche protectrice supérieure : 7,5 nm NiCr

80/20

couche supérieure : 40 nm SnO_2

La plaque de verre revêtue possède une transmission de 67 % à 550 nm et une réflexion infra-rouge de 90 % à 8 μm . La plaque est chauffée dans l'atmosphère ambiante jusqu'à une température de 650°C puis trempée par refroidissement à l'air. A la fin du traitement la couche métallique protectrice supérieure s'est partiellement transformée en oxyde. Il en résulte un accroissement de la transmission à 550 nm jusqu'à 83 %. En revanche la réflexion infra-rouge après trempage est inchangée à 90 % ce qui montre que la couche d'argent n'a pas été attaquée.

Exemple 3

Un vitrage de protection solaire avec une transmission réduite dans la région visible du spectre et avec une réflexion infra-rouge forte est obtenue en déposant sur une plaque de verre flottée de 6 mm les couches suivantes :

première couche : 40 nm SnO_2
couche protectrice inférieure : 0,7 nm Sn
couche d'argent : 18 nm Ag
couche protectrice supérieure : 3 nm NiCr

80/20

couche supérieure : 58 nm SnO_2

La plaque de verre revêtue a une transmission de 58 % à 550 nm et une réflexion IR à 8 μm de 97 %. Après le test à l'acide chlorhydrique, celle-ci est toujours inchangée à 97 %.

Une plaque de verre faite avec un dépôt quadruple c'est-à-dire identique au dépôt précédent à l'exclusion de la couche métallique inférieure en étain montre dans les mêmes conditions une réflexion infra-rouge qui a diminué de 50 %.

Exemple 4

Un vitrage trempable de protection thermique et solaire qui possède donc une transmission visible réduite et une forte réflexion infra-rouge est produit par le dépôt sur une plaque de verre float de 6 mm de la structure de couches suivante :

première couche : 40 nm SnO_2
couche protectrice inférieure : 0,7 nm Sn

couche d'argent : 18 nm Ag

couche protectrice supérieure : 7,5 nm NiCr

80/20

couche supérieure : 58 nm SnO_2

La plaque revêtue a une transmission de 43 % à 550 nm et une réflexion à 8 μm de 97 %. On chauffe la plaque à l'atmosphère ambiante jusqu'à 650°C et on la trempage à l'air. Après trempage la transmission est de 58 % et la réflexion IR, inchangée de 97 %.

Exemple 5

Une plaque de 4 mm de verre float est équipée de la même structure de couche que dans l'exemple 1 mais on a ajouté une couche supplémentaire protectrice de SiO_2 obtenue par pulvérisation cathodique d'une épaisseur de 25 nm. La transmission du verre à 550 nm est de 84,0 % et la réflexion IR à 8 μm de 89,0 %. Après la courte exposition à l'acide chlorhydrique la réflexion à 8 μm de 88,0 %. La fonction de la couche supplémentaire en SiO_2 est d'accroître la résistance des couches inférieures à la rayure ce qui procure au vitrage en plus de sa bonne résistance chimique une excellente résistance mécanique et permet donc de le stocker pendant une longue durée dans d'excellentes conditions.

Les exemples 1 à 5 qui viennent d'être décrits présentent des couches quintuples à base d'argent déposées sur le verre mais l'effet protecteur de la couche d'étain placée sous la couche d'argent est le même lorsque plusieurs ensemble de couches identiques sont superposées comme par exemple dans la demande de brevet WO/90-08334.

Revendications

1. Vitrage équipé de couches multiples avec une forte réflexion pour le rayonnement thermique dont le revêtement est constitué d'au moins une séquence d'au moins cinq couches successives à savoir une première couche à base d'oxyde métallique ou semi-conducteur, une couche métallique déposée sur la première couche, une couche d'argent, une couche métallique sur la couche d'argent et une couche supérieure comprenant un oxyde métallique ou semi-conducteur déposé sur cette couche métallique, caractérisé en ce que la couche métallique déposée sur la première couche comprend de l'étain.
2. Vitrage conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que la couche métallique déposée sur l'argent comporte également de l'étain ou du nickel-chrome.
3. Vitrage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les couches d'étain ne comportent pas

d'oxygène lié ou libre au moins dans les zones adjacentes à la couche d'argent.

4. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la première couche comprend un oxyde du groupe comprenant l'oxyde d'étain, le dioxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de tantale et l'oxyde de zirconium ou des mélanges de ces oxydes. 5
- 10
5. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'oxyde métallique déposé sur la couche métallique supérieure comprend un oxyde du groupe comprenant l'oxyde d'étain, le dioxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de tantale et l'oxyde de zirconium ou des mélanges de ces oxydes. 15
6. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé par** la structure de couches suivante commençant à partir du verre : $\text{SnO}_2\text{-Sn-Ag-Ni-Cr-SnO}_2$. 20
7. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé par** la structure de couches suivante commençant à partir du verre : $\text{SnO}_2\text{-Sn-Ag-Sn-SnO}_2$. 25
8. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la couche d'étain déposée sur la première couche a une épaisseur comprise entre 0,5 et 2 nm. 30
9. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** une couche additionnelle en un matériau résistant à la rayure est déposée sur la couche supérieure d'oxyde. 35
10. Vitrage selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la couche additionnelle est à base de SiO_2 . 40

45

50

55

5

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 0663

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D, Y	EP-A-0 233 003 (PILKINGTON BROTHERS PLC) * revendications *	1-8	C03C17/36 G02B1/10
Y	FR-A-2 586 245 (NIPPON SHEET GLASS CO) * page 1, ligne 29 - ligne 34; revendications * & DE-A-3 628 057	1-8	
Y	US-A-4 902 081 (HUFFER) * abrégé *	1-8	
Y	FR-A-2 641 272 (GLAVERBEL) * page 16, ligne 7 - ligne 17; revendication 1 *	1-8	
D, A	EP-A-0 303 109 (LEYBOLD AG) * abrégé *	2, 6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C03C G02B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 JUIN 1992	Examinateur VAN BOMMEL L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 150 (04/92)